

Cited Reference 4

Japanese Patent Laid-Open (Kokai) No. 7241/1980 (or JP 55-7241)

(Open Date: January 19, 1980)

Japanese Patent Application No. 79858/1978

(Filing Date: June 30, 1978)

Applicant: Nippon Carbide Industries Co., Inc.

Title of Invention: Artificial Granules and Method for Preparing the Same

Disclosure A: (Page 1, left lower column, line 3 to 10)

"Claims

1. A novel artificial granule orally eatable which comprises an inner phase (a) and an outer phase (b) which is incompatible with a substance of said inner phase, being an edible sol material which may be chemically gelatinized, wherein an outer layer of the outer phase forms a granule gel coating by chemical reaction, but an internal layer of the outer phase and a whole of the internal phase are in the fluidized, heterogeneous sol state."

Disclosure B: (Page 3, right upper column, line 15 to left lower column, line 12)

"An edible sol material preferably used in the present invention, which may be chemically gelatinized, is pectin, gelatin, agar, carrageenans, starch, gluten, dextrin, guar gum, gum acacia,, casein, dextrin, sodium alginate, methylcellulose or the like."

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—7241

⑤ Int. Cl.³

A 61 K 9/48

A 01 K 97/02

A 23 K 1/00

A 23 L 1/00

1/325

識別記号

庁内整理番号

7057—4C

7416—2B

7803—2B

7235—4B

7110—4B

⑬ 公開 昭和55年(1980)1月19日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 人工粒状物およびその製法

⑮ 特 願 昭53—79858

⑯ 出 願 昭53(1978)6月30日

⑰ 発 明 者 越峯一

滑川市追分310番地

⑱ 発 明 者 水野保浩

魚津市本江新町9の6

⑲ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内三丁目3
番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山下白

明 細 書

1 発明の名称 人工粒状物およびその製法

2 特許請求の範囲

- 1) 内相と前記内相の物質とは非相溶性でしかも化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質である外相(b)とからなり、そして前記外相の外層は化学的反応により粒状ゲル被膜を形成しているが外相の内層および内相の全体は流動性の不均質ゾル状態にあることを特徴とする、新規な経口摂取用人工粒状物。

- 2) 内相と前記内相の物質とは非相溶性でしかも化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質とからなる粒滴を化学的ゲル化剤の水溶液に接触させてその粒滴の外層に粒状ゲル被膜を形成させることを特徴とする、新規な経口摂取用人工粒状物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は新規な経口摂取用人工粒状物の構造およびその製造に関する。特に本発明はその内容物がいずれも流動状態の不均質相として保持されていることを特徴とする経口摂取可能な新規な構造の粒状物質に関する。

従来内容物が流動状態で保持された経口摂取可能な粒状物質としてはソフトカプセル(いわゆるパール型カプセル)が知られている。しかしながら従来のソフトカプセルにおいては均一流動相を構成する内容物がそれと異質の固体被膜形成層によつて封包されている。しかもこのようなソフトカプセルにおいては内容物を被覆する被膜の硬度は比較的大であるのが通常である。

また同様の経口摂取可能な粒状物質として周知のものにいわゆる人工魚卵がある。これらの周知の人工魚卵のほとんどはいわゆるキャビア

型の人工魚卵であつたたとえばゼラチンおよびアルギン酸ソーダを主成分とした粒滴を一層低温にある植物油中に投入して冷却凝固せしめてなるものであり、その凝固させた外部被膜は物理的に形成されたものである点およびその内相は実質上流動性でなく且つ均質である点において本発明の意図する経口摂取用人工粒状物とは異なる。またある種の人工魚卵においてはアルギン酸ソーダを配合した基材を塩化カルシウム凝固液で粒滴を凝固させているが、この場合においても内相は均質であり、この点において非均質を流動性内相を有する本発明の人工粒状物とは異なる。またいわゆるイクラ型の人工魚卵の場合には俗に目玉と称される油滴を内蔵する粒滴を植物油中に投入冷却して凝固させることが知られているがこの場合にも基本的な外部被膜は物理的に形成されたものであり、この点で

本発明の粒状物質とは異なる。

従つて本発明の目的は従来技術における人工粒状物の欠点を排除した新規な構成を有する経口摂取用人工粒状物およびその製造方法を提供するにある。

本発明によれば、内相(a)と前記内相の物質とは非相溶性でしかも化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質である外相(b)とからなり、そして前記外相の外層(b')に化学的反應により粒状ゲル被膜を形成しているが外相の内層(b'')および内相の全体は流動性の不均質ゾル状態にあり、そして場合によつては更に外相の外層上に追加の相(c)として化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質からなりしかもその表面層(c')が化学的にゲル化されているような新規な経口摂取用人工粒状物が提供される。また更に、本発明によれば、内相と前記内相の物質とは非相溶性でしかも化

学的にゲル化可能な可食性ゾル物質とからなる粒滴を化学的ゲル化剤の水溶液に接触させてその粒滴の外層に粒状ゲル被膜を形成させることによる新規な経口摂取用人工粒状物の製造方法が提供されるものである。

本発明の実施にあつては、内部に非相溶性の不連続相を包含する化学的にゲル化可能な可食性ゾル粒滴を化学的ゲル化剤水溶液と接触させることにより極めて簡単且つ効果的に所期の粒状物を得ることができる。本発明の場合、粒状物の外部被膜は化学的反應によつて形成されるものであるので、従来の場合におけるような植物油中への投入冷却等の操作を要しないために投入冷却に伴なり粒子の変形、粒子表面のクラック傾向、滴下時に粒子表面に付着した油の除去操作の煩雑さ、除去しきれない付着油からくる臭気、食感等の種々の欠点がなく、また得

られた粒状物を低温下に保存しないと粒状物が破損しやすいという従来の製品欠点を回避することができる。特にこのような粒子変形を回避することは、本発明の粒状物が内部に非相溶性不連続相(イクラ型人工魚卵においては俗に目玉と称される)が存在する場合に、かかる不連続相が粒状物全体の球中心にある状態を保つことが重要であり、この点において本発明の粒状物の外層が化学的反應によるゲル化被膜であることは實際上極めて有意義である。

本発明における外相用基材は化学的にゲル化可能な可食性のゾル状物質であれば特に制限されるものではなく、一般的には多糖類(澱粉を含む)、蛋白質およびポリペプチドなどを適宜な濃度で選択使用できる。

例えば小竹無二雄氏編「大有機化学」第21巻「天然高分子化合物Ⅱ」(株式会社朝倉書店

発行)に記載されている蛋白質およびポリペプチド(第185~197頁参照)、および同じく「大有機化学」第20巻「天然高分子化合物Ⅱ」に記載されている多糖類(第177~234頁参照)、記載されている澱粉およびその誘導体(第89~176頁参照)、食品衛生法施行規則別表第5の合成糊料などが使用できる。

さらに具体的には、ペクチン、ペクチニン酸などのペクチン質、アラビアゴム、トラガカントゴムなどの植物性ゴム物質、イナゴマメ種子粘質物(ローカストビーンガム)、グアール種子粘質物(グアラン)などの多糖類、また藻類の細胞膜成分であるアルギン酸およびその塩、寒天、カラゲニンなどの海藻粘質物なども多糖類の例としてあげられる。また、クズ澱粉、コムギ澱粉などの天然澱粉やそれを加水分解して得られるデキストリンなどが澱粉およびその誘

導体の具体例として挙げられる。さらに蛋白質およびポリペプチドの具体例としてはコムギ蛋白質、ダイズ蛋白質などの種子蛋白質やカゼイン(乳)などの牛乳蛋白質および天然蛋白質の変性物質であるゼラチン、メタプロテインや更に分解のすすんだ変性蛋白質等の誘導蛋白質などが挙げられる。また、食品衛生法施行規則別表第5に記載されている合成糊料としては、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、繊維素グリコール酸ナトリウム、繊維素グリコール酸カルシウム、澱粉グリコール酸ナトリウム、澱粉磷酸エステルナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロースなどが用いられる。

本発明において好適に使用できる化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質はペクチン、ゼラチン、寒天、カラギナンゼイン、澱粉、グルテン、

デキストリン、こんにやく粉、グアールガム、アラビアゴム、ローカストビーンガム、トラガカントガム、キサントガム、タマリンドガム、アルブミン、カゼイン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、繊維素グリコール酸ナトリウム、繊維素グリコール酸カルシウム、澱粉グリコール酸ナトリウム、澱粉磷酸エステルナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロースなどである。特に好ましいのはペクチン、カラゲニン、カゼイン、ゼラチン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロースなどである。

これらの基材はそれと接触されるべき化学的ゲル化剤に応じて単独あるいは数種の混合物の水溶液として用いられるが、場合によつては数種を組合せた方が諸物性が向上することがある。例えば魚卵の場合にはペクチン、ゼラチンお

びアルギン酸ナトリウムを組合せて使用すると粒状物の強度、保水性、耐水性、保形性、テクスチャー等の諸物性が向上する。

これら外相用基材は、一般に0.01~50%程度、好ましくは0.1~30%、特に好ましくは0.5~20%程度の水溶液で用いられる。また、これら基材の粘度は粒状物の形成方法や粒状物の大きさ等によつて適宜選択されるが、好ましくは化学的ゲル化剤での処理時の粘度(処理温度における粘度)が40~2500センチポイズの範囲、特に好ましくは50~2000センチポイズの範囲、更に好ましくは60~1500センチポイズの範囲が使用される。40センチポイズ以下では極めて扁平な不定形状硬固物が生成する場合があります。2500センチポイズ以上では液滴が尾を曳いて「おたまじやくし」状となる等の欠点が生じる場合がある。

本発明において使用されるべき化学的ゲル化剤は外相基材の水溶液をゲル化せしめうる生理学的に許容しうる物質の水溶液であればよい。例えば多価金属類、糖類、糖アルコール類、有機酸類、有機酸のエステル類などを挙げることができる。具体的には多価金属類としては例えばカルシウム、マグネシウム、バリウム、アルミニウム、鉄など多価金属の有機および無機塩が用いられる。さらに具体的には酢酸カルシウム、乳酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄などが代表例として挙げられる。これらは0.1~30%程度の水溶液で用いられる。糖類としては例えばグルコース、ガラクトース、キシロース、サッカロース等が挙げられ、これらは0.1~50%程度の溶液として用いられる。糖アルコール類としては例えばソルビトール、

マンニトール、キシレノールなどが挙げられ、これらは0.1~50%程度の溶液で用いられる。有機酸類としては例えばくえん酸、蓚酸、こはく酸、酒石酸、乳酸、グリシド酸などが挙げられ、これらは0.1~50%程度の溶液で用いられる。有機酸のエステル類としてはくえん酸メチル、くえん酸エチル、こはく酸エチルなどが代表的であり、これらは0.1~50%程度の溶液で用いられる。

また、外相には医薬、栄養剤、風味剤、食欲促進剤、魚類または動物などの誘引剤、調味料、香料、甘味料、着色剤等の有用成分を担持させることも可能である。

必要に応じて使用する化学的ゲル化剤液は被膜形成液を強度にゲル化する物質であればよく、特に制限されるものではない。例えば前記基材の凝固液でもよい。生成する被膜の強度を強くするために、通常使用される可食性の酸性、あ

るいはアルカリ性物質を含有していてもよい。

また内相物質としては、外相と非相溶性のものであればどんなものでも良いが、通常は油状物質が有用である。例えば植物性油脂としては、オリーブ油、サフラワー油、とうもろこし油、ひまわり油、綿実油、つばき油、米ぬか油またはこれらの混合物、動物性油脂としては、イカ油、タラ油などの魚油、サメ肝油、コイ肝油などの肝油、アザラシ油、シロナガスクジラ油などの海獣油、アワビ油、カキ油などの貝油またはこれらの混合物が使用できる。また薬用成分として使用しうる油状物質である肝油、ひまし油、脂肪酸グリセリド、ビタミンEなども用いることができる。

また内相にも外相と同様に医薬、健康剤、風味剤、食欲促進剤、魚類または動物の誘引剤、調味料、着色料、香料、甘味料等の有用成分を

担持させることができる。

本明細書で使用する「可食性ゾル」なる表現において「可食性」とはそれが人間のみならず牛、馬、魚、鳥等の動物によつて生理学的に支障なく経口摂取できることを意味し、そして「ゾル」とは溶液またはコロイド溶液を意味している。また本明細書で使用する「ゲル」なる語は溶液またはコロイド溶液中の溶質または分散質が外部条件（外部刺激）により三次元の網状または蜂の巣状の構造をとり、分散媒が溶質または分散質に結合抱擁されてその結果溶液が固体としての物理的性質を有するに至つたものを意味し、そして「化学的ゲル化」なる語は化学反応によつて「ゾル」が「ゲル」となる現象を意味する。

本発明において外相に内相を包含させる一般的な手段としては、外相に内相が包含されれば

いずれの方法でも採用できるが例えば二重管式滴下装置の内管および外管から内相基材および外相基材のそれぞれを二重管の先端で外相に内相が含まれる滴粒が得られるような相対割合で射出造粒するかまたは特開昭52-117282号公報で提案されている大小2本のノズルを有する造粒装置を利用して造粒することも可能である。

また本発明における内相を担持した外相からなる粒滴と化学的ゲル化剤水溶液との接触方法は内相を担持した外相基材の滴粒の表面が化学的ゲル化剤水溶液と接触すれば如何なる方法でも採用できるが、一般的な手段としては静止した化学的ゲル化剤水溶液中に粒滴を滴下するか、または化学的ゲル化剤水溶液の流れの中に粒滴を滴下するのがよい。

例えば化学的ゲル化剤溶液の流れの中に滴下

する場合化学的ゲル化剤溶液の流れは、粒滴の滴下速度やゲル化速度等に応じて変えられるが、いずれにせよ粒滴相互間の付着が起らないような速度に適宜選択される。かかる流速は特に制限されるものではないが、約 $3\text{ mm} \sim 6\text{ mm}$ 径の粒状物を製造するには一般に $0.01 \sim 1.0\text{ mm}/\text{秒}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6\text{ mm}/\text{秒}$ で行なわれる。流速 $0.01\text{ mm}/\text{秒}$ 以下では、粒滴相互の付着が起りがちであり、流速 $1.0\text{ mm}/\text{秒}$ 以上では粒滴同志の衝突や付着は起らないが、粒滴の球状凝固が難かしくなり不定形凝固物の生成や粒滴の損傷が起りがちとなつて好ましくない。また化学的ゲル化剤溶液の流れは例えば適度に傾斜させたパイプ中で前記溶液を重力流下させて形成してもよいし、パイプ内を化学的ゲル化剤溶液をポンプ等により強制的に移動させてもよく、また適當の化学的ゲル化剤溶液槽内で化学的ゲル化剤溶液

が強制移動させるような方法等でもよい。ただ、連続的に粒状物を製造する方法としては、経済的にも化学的ゲル化剤溶液が流下する方法が好ましい。化学的ゲル化剤溶液中に粒滴を滴下させる際には滴下ノズル下端より化学的ゲル化剤溶液の液面までの高さは適宜選択されるが、好ましくは 5 mm より $\frac{\mu}{25}\text{ mm}$ （ここで μ は滴下温度における基材のB型粘度計によるセンチポイズで表わした粘度数である）、特に好ましくは $10 \sim 70\text{ mm}$ の範囲がよい。 5 mm 以下であつたり、 $\frac{\mu}{25}$ 以上であると、球形の粒上物が得られる歩留りは低下し、変形した粒状物しか得られなくなるので好ましくない。

また滴下された粒滴は、化学的ゲル化剤溶液の流れに伴伴して強制的に移動させられ、化学的ゲル化剤溶液の中に滞留する時間中に表面層がゲル化するものであるが、ここで「同伴して」

とは、滴下された粒滴が化学的ゲル化剤溶液の流れと全く同じ速度で移動する必要はなく、本発明の目的を達成するように適宜選択される。また、粒滴の化学的ゲル化剤溶液中での滞留時間は、必要な基材表面のゲル化が得られるように滴下前の基材の濃度や化学的ゲル化剤溶液の濃度によつて適宜選択すればよい。

またこのようにして得られた粒状物は、必要に応じて該外相の外側に化学的ゲル化可能な可食性ゾル物質からなりしかもその外層が化学的反応により形成された粒状ゲル被膜を有している追加の相を設けることも可能である。かかる追加の相を設けるためには、化学的ゲル化剤溶液から適宜な方法で分離されたゲル化被膜を有する粒滴を必要に応じ水洗し、次いで追加の相の被膜形成性溶液中に浸漬して粒滴の外表面に更に被膜を形成させる。浸漬の方法は、種々の

方法が採用され、特に制限されるものではないが、好ましくは、追加の相の被膜形成性溶液の流れの中に浸漬され、それに同伴して移動させる方法が好ましい。この場合、追加の相の被膜形成性溶液の流れの速度は、基材粒滴に形成された被膜の部分的硬化の速度や、また基材粒滴の移動速度等との関係において適宜選択されるが、一般に流速0.01m/秒以上、好ましくは0.1m/秒以上で行なわれる。

かくして被膜形成された基材粒は、適宜な方法で被膜形成性溶液と分離され、必要に応じ水洗して過剰の被膜形成性溶液を除去する。被膜の凝固が不十分な場合には、次いで被膜凝固液で処理し、更に必要に応じて水洗して最終生成物としての経口摂取用粒状物を得る。

本発明による新規な構造の粒状物の一つの重要な態様は、それが新規な医薬剤型として利用

できることである。すなわち、薬用成分が油溶性の場合はそれを単独または他の油状成分に混合溶解して内相を形成させることができるし、また薬用成分が水溶性の場合はそれを外相成分（たとえばペクチン）に混合溶解して医薬剤型粒状物を得ることができる。このようにして、油性または水溶性薬用成分の一方もしくは両方共を粒状物に担持させることができる。このような医薬剤型としての粒状物は従来の固形製剤に比して格段に軟質でありかつその表面は円滑球状であるために老人、幼児または嚥下困難を訴える患者に対しても極めて容易に経口摂取可能である。しかもその材質がほとんどの場合天然物であるために合成化学物質を頻用する従来のカプセル等に比して人体内吸収による不測の問題が避けられる。

また本発明の別の態様では魚卵（イクラ型）

模粒状物を得ることができる。この場合魚卵模外観をよくするためには内相の色料濃度を外相より大とすることによつて天然の卵黄部分の存在に近づけることができる。たとえば内相を市販の油溶性食用天然色素で橙赤色に着色し、外相を市販の水溶性食用天然色素で淡黄褐色に着色させて得られた粒状物は、非常にイクラに類似したものとなる。

魚卵模粒状物の場合はその使用目的との関係上前記外相の外側に追加の相を設けることが屢々好ましい。すなわち、内相と、前記内相の物質とは非相溶性でしかも化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質である外相とからなり、そして前記外相の外層は化学的反應により粒状ゲル被膜を形成しており、該外層を含む外相の更に外側に化学的にゲル化可能な可食性ゾル物質からなる追加の相を設け且つその追加の相の外層が

化学的反應によりゲル被膜を形成しているような人工粒状物である。

この場合使用する追加の相のための基材は外相基材と同じであり、そして追加の相の外層を化学的反應により形成せしめる化学的ゲル化剤も外相のゲル被膜形成に使用する化学的ゲル化剤と同じである。

更に魚卵模粒状物の場合に外相用基材としてはアルギン酸ソーダ、ペクチン、カラギーナン、ゼイン等の化学的ゲル化性の強い可食性ゾル物質とセラチン、アラビヤゴム等の保水性の良い可食性ゾル物質との混合物を使用し、また追加の相のための基材としてアルギン酸ソーダ、ペクチン、カラギーナン、ゼイン等の化学的ゲル化性の強い可食性ゾル物質とセラチン、アラビヤゴム、ペクチン、寒天、澱粉、ローカストビーンガム等の保水性の良い可食性ゾル物質の組

合せを使用するのが適当である。つまり、外相には保水性が強くゲル化性の弱くなる組合せを用いる一方で、追加の相にゲル化性が強く、保水性も強くなる組合せを選ぶと最終的に強度、保水性、耐水性、保形性、食感に優れた魚卵模粒状物を得ることができる。もちろん、内相および外相ならびに追加の相には必要に応じて塩分、調味料、ビタミン類、脂質類、香料、着色料、保存剤等の成分を担持させることができる。

得られた粒状物はそのまゝ人間が食用に供してもよいし、あるいは天然の魚貝類や人工加工品と混合して食品とすることも可能である。またこのような粒状物は魚釣り用または養殖魚用の餌、あるいは家畜用飼料とすることもできる。その場合それぞれの目的に応じてその最外殻相を可食性粘着物で被覆して適当に相互粘着性を付与させる粘質加工、味付け加工、着色加工等

相が低エステル化ペクチンのゾルであつて、しかも外相の外層は低エステル化ペクチンの粒状ゲル被膜からなる外径約 0.5mm の粒状物であつた。すなわち外相の内層および内相の全体は流動性で不均質ゾル状態にあり、外相の外層がゲル被膜状である粒状物が得られた。これは食用に適する粒状物である。

なお得られる粒状物における内相の粒全体に占める割合は造粒滴下装置の流量調節により任意に変化させ得るし、外相の外層のゲル被膜の強度は使用する外相の種類およびその濃度、化学的ゲル化剤として使用する多価金属塩の種類およびその濃度、ならびに滞留せしめる温度および時間等により適宜調節し得る。また、得られる粒状物の大きさは使用する造粒滴下装置のノズルの口径と内相用の液および外相用の液の流量とを適宜選定することにより任意に調整し

を施してもよい。本発明における追加の相は必要に応じて更に二重または三重に追加することも可能である。

次に本発明を実施例によつて説明するが、本発明はこれら特定の例に限定されるものではない。

実施例 1

内径 6mm および内径 0.5mm の2本のノズルを組み合わせた造粒滴下装置により、外相として低エステル化ペクチンの3%水溶液そして内相としてサラダ油を用いてペクチン水溶液中にサラダ油が内包される液滴をつくり、これを乳酸カルシウムの3%水溶液中に滴下した。滴下後室温において3分間乳酸カルシウムの3%水溶液中に滞留させ、化学反応を行なわせた後、取り出しそして軽く水洗した。

得られた粒状物は、内相がサラダ油そして外

得る。

実施例 2

実施例1で得られた粒状物（内相がサラダ油でありそして外相が低エステル化ペクチンであつて、内相と外相の内層の全体は流動性を有する不均質のゾル状態を呈し、外相の外層が低エステル化ペクチンのゲル被膜である粒状物）を常温のアルギン酸ナトリウムの0.7%水溶液中に3分間浸漬し、その後更に塩化カルシウムの3%水溶液中に常温にて30秒間浸漬せしめた後取出して水洗し、表面に付着する塩化カルシウム水溶液を除いた。

こうして得られた粒状物は、実施例1で得られた粒状物の外相ゲル被膜の外側に、アルギン酸ナトリウムのゾル状物でしかもその外層がアルギン酸ナトリウムおよびアルギン酸カルシウムのゲル状の被膜である追加の相を有する外径

約6.9mmの粒状物であつた。

この粒状物は耐熱性、保形性、耐水性に優れており、また食用に適するテクスチャーを有することから経口摂取用粒状物として有用である。

なお、こゝで得られる追加の相の厚さならびに強度は、追加の相として使用する物質の種類およびその濃度、使用する多価金属塩の種類およびその濃度、そして滞留せしめる温度および時間等により適宜調節し得る。

得られた粒状物は滴下時に油冷却を使用していないので油の付着が無く、したがって水洗が容易であり、粒状物の機械的強度がよく、保形性が優れ、更に水中に長時間保持しても破損することなく冷蔵することも不用である。高温例えば80°~90°に加熱しても何等変化がなく耐熱性にも優れていた。

実施例 3

ビタミンA油あるいは粉末ビタミンAなどを用いてもよい。

実施例 4

実施例2で用いた外相としての低エステル化ペクチンの3%水溶液に、有用成分として該水溶液に対して3%の量のL-アスコルビン酸を担持させた以外は実施例2と全く同様の操作で粒状物をつくつた。得られた粒状物は実施例2および実施例3で得た粒状物と同様のものではつた。この粒状物は食用に適し、ビタミンCを含有することから健康食品として供することができる。

本実施例で用いるL-アスコルビン酸の量は、必要に応じて適宜選択すればよく、またL-アスコルビン酸の代わりにL-アスコルビン酸ステアリルエステルあるいはL-アスコルビン酸ナトリウムなどを用いても同様の効果を有する

実施例2で用いた内相としてのサラダ油の代

わりに精製大豆油中に市販の油性ビタミンA脂肪酸エステルを0.3重量%の割合で溶解したものを使用する以外は実施例2と全く同様の操作で粒状物を製造した。得られた粒状物は、実施例2で得た粒状物と全く同様のものではつた。すなわち内相と外相の内層とからなる流動性を有する不均質ゾルで外相の外層が被膜状にゲル化し、更にその外側にゾル状物でしかもその外層が化学的反応によつて被膜状にゲル化した追加の相を有する外径約6.9mmの粒状物を得た。この粒状物は食用に適するもので特にビタミンA欠乏症の人の食品に供することができる。

本実施例では内相に有用成分として、市販の油性ビタミンA脂肪酸エステルを担持させたが、その量は必要に応じて適宜選択すればよく、油性ビタミンA脂肪酸エステルの代わりに市販の

粒状物が得られる。

実施例3および実施例4ではそれぞれ油溶性または水溶性の有用成分を内相または外相に担持させた例を示したが、内相および外相に異なる有用成分を同時に担持させてもよい。有用成分を担持させて得られる粒状物は、通常人の健康食品あるいは慢性疾患患者などの薬用食品として有用である。

実施例 5

実施例1で用いた低エステル化ペクチンの3%水溶液を市販の水溶性食用天然色素で淡黄橙色に着色し、またサラダ油を市販の油溶性食用天然色素で橙赤色に着色させた以外は、実施例1および実施例2と全く同様の操作で粒状物を製造した。

得られた粒状物の大きさ、形状およびテクスチャーは実施例2で得た粒状物と全く同様であ

るが、外観上はサケ、マスなどの卵であるイクラに酷似しており、新鮮なイクラと比較しても判別できぬくらいであつた。

本実施例で得られた粒状物は、イクラに酷似することとイクラにはコレステロール成分が多量に含有されていることから、コレステロール成分を含まないノンコレステロールイクラとして食用に供することができ非常に有用である。

更に、本実施例で用いた内相としての油溶性食用天然色素で橙赤色に着色したサラダ油に有用成分としてリノール酸エチルを含有させて得た粒状物は食用に供すると、人体内のコレステロールを除去する効果を有する。リノール酸エチルの量は必要に応じて適宜選定すればよい。この様にして得られた粒状物は高血圧症、動脈硬化症などの疾患の人の食用に適すデコレステロールイクラとして有用である。

のゲル状被膜を有する粒状物である。強度は実施例1ならびに実施例2で既述したように任意に調節し得る。

この粒状物は釣針がかかる強度を有すること、ならびに釣針をかけた場合にさなぎ油臭を有するイクラ像粒状物であることから、釣餌用として実用に供するものである。また釣餌としては、淡水魚用、表層魚用、深層魚用などの目的に応じて各種成分の担持、内相の大きさ、ゲルの強度、粒径等を適宜調節して実用に供することができる。

実施例 7

実施例1で得られた粒状物を、温度60℃に加温したアルギン酸ナトリウム0.7%およびゼラチン3%を含む水溶液中に3分間浸漬せしめ、さらにこれを温度60℃に加温した塩化カルシウムの3%水溶液中に20秒間浸漬せしめた後

実施例 6

内径9mmおよび内径2mmの2本のノズルを組み合わせた造粒滴下装置を用いて、外相として水溶性天然色素で淡黄橙色に着色した、低エステル化ペクチンの3.2%水溶液を用い、また内相として油溶性天然色素で赤橙色に着色したさなぎ油を用いて、ペクチン水溶液中にさなぎ油が包含される液滴をつくり、温度40℃の乳酸カルシウムの3%水溶液中に滴下させ、2分間該液中に滞留せしめた後、粒状物を常温のアルギン酸ソーダの1%水溶液中に10分間浸漬せしめ、さらに温度約30℃程度の塩化カルシウムの5%水溶液中に30秒間浸漬せしめた後取り出し且つ軽く水洗して、外径約7.6mmの粒状物を得た。

得られた粒状物は構造的には実施例2と同様のものであり、釣針がかかる強度をもつた二重

軽く水洗し、追加のゲル皮膜相を有する外径約7mmの球状の粒状物を得た。

得られた粒状物は、その外皮がアルギン酸ナトリウムおよびアルギン酸カルシウムよりなるゲルとゼラチンゲルとの相乗効果により強度が強く、耐水性、保形性および引裂き強度に優れる粒状物である。

本実施例においては、追加の相は必要に応じて複数種の可食性ゾル物質を適宜使用することにより、また処理する温度ならびに滞留時間を適宜選定することにより、所望強度の追加被膜を得ることができる。

実施例 8

実施例1で用いた外相基材としての低エステル化ペクチンの3%水溶液の代わりに、低エステル化ペクチン2%およびゼイン10%を含む水溶液を用いる他は実施例1と全く同様の操作

で粒状物を得た。

得られた粒状物は内相がサラダ油、外相が低エステル化ペクチンとゼインとの混合ゾル、そして外相の外層が低エステル化ペクチンとゼインとの混合ゲル被膜からなる外径約 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒状物であつた。すなわち、外相の内層と内相との全体は流動性を保ち、且つ不均質状態にあり、外相の外層がゲル被膜状である粒状物が得られた。

本実施例においては外相に必要な応じて複数の可食性ゾル物質を適宜使用することにより所望のテクスチャーを有する食用に適する粒状物を得ることができる。

実施例 9

内径 $6\text{ }\mu\text{m}$ および内径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の2本のノズルを組合せた造粒滴下装置により、外相としてゼラチン5%、低エステル化ペクチン1.5%および

そしてまた外被がゼラチン/アルギン酸ナトリウムの相乗効果により、特に強度、保水性、耐水性、保形性、テクスチャーに優れるイクラ様粒状物である。

本実施例にみるように、外相および追加の相(外被)に必要な応じて複数の可食性ゾル物質を適宜使用することにより所望の強度、テクスチャー、保水性を有する粒状物を得ることができる。

実施例 10

内径 $6\text{ }\mu\text{m}$ および内径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の2本のノズルを組み合わせた造粒滴下装置により、外相としてゼインの12%水溶液、そして内相としてサラダ油を用いて、ペクチン水溶液中にサラダ油が内包される液滴をつくり、これを30℃に保たれたくえん酸5%水溶液中に滴下し2分間放置した後取り出し且つ軽く水洗した。

アルギン酸ナトリウム0.3%を含む水溶液を市販の水溶性食用天然色素で淡黄橙色に着色した溶液を用い、また内相として精製とうもろこし油を市販の油性食用天然色素で橙赤色に着色した溶液を用いて、外相液を40℃に保ちながら外相液中に精製とうもろこし油が内包された液滴を作り、これを20℃の乳酸カルシウムの3%水溶液中に滴下して3分間化学反応を行なわせた後、取り出しそして軽く水洗した。

得られた粒状物を、温度40℃に加温したアルギン酸ナトリウム0.6%およびゼラチン5%を含む水溶液中に2分間浸漬し、更にこれを塩化カルシウムの2%溶液に30秒浸漬せしめた後、軽く水洗し、追加のゲル被膜を有する外径約 $7\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒状物を得た。

得られた粒状物は、外相がゼラチン/ペクチン/アルギン酸ナトリウムの相乗効果により、

得られた粒状物は、内相がサラダ油、外相がゼインのゾル、そして外相の外層がゼインの粒状ゲル被膜からなる外径約 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒状物であつた。すなわち外相の内層および内相の全体は流動性の不均質ゾル状態にあり、外相の外層がゲル被膜状である粒状物を得られた。これは食用に適する粒状物である。

実施例 11

実施例1で用いた3%乳酸カルシウム溶液のかわりに1.5%サツカロース溶液を用い、当該溶液中で40℃で1.5分間処理する以外は実施例1と同様の操作で外径約 $6.6\text{ }\mu\text{m}$ の粒状物を得た。

実施例 12

内径 $6\text{ }\mu\text{m}$ および内径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の2本のノズルを組み合わせた造粒滴下装置により、外相としてタマリンドガムの1%水溶液、また内相として

サラダ油を用いてタマリンドガム水溶液中にサラダ油が内包された液滴をつくり、これをソルビトールの25%水溶液中に滴下し、室温において5分間滞留させた後、取り出し且つ軽く水洗して外径約 $\phi 6 \mu$ の粒状物を得た。

実施例 13

実施例10で用いた5%くえん酸溶液の代りに5%くえん酸エステル溶液を用い、その中で20℃で15分間処理する以外は実施例10と同様の操作で外径約 $\phi 5 \mu$ の粒状物を得た。

4. 図面の簡単な説明

添付図面において第1図は本発明の一態様である人工粒状物（実施例1および8参照）の構造を示す断面図であり、また第2図は本発明の別の態様である人工粒状物（実施例2～7および9参照）の構造を示す断面図である。

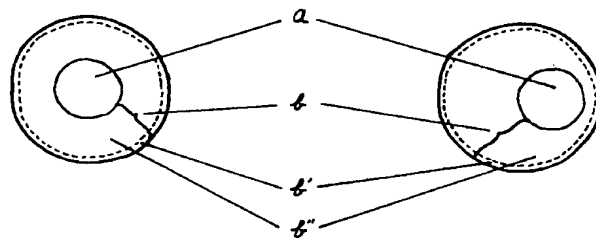
a…内相、b…外相、b'…外相の外層、

b''…外相の内層、c…追加の外相、c'…追加の外相の外層、c''…追加の外相の内層。

特許出願人 日本カーバイド工業株式会社

代理人 弁理士 山下 白

第1図



第2図

